

⑫ 公開特許公報(A)

平2-272076

⑬ Int. Cl.³C 09 J 163/00
C 08 G 59/18
59/40

識別記号

JFL
NLE
NKF

庁内整理番号

8416-4J
8416-4J
8416-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)11月6日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全13頁)

⑮ 発明の名称 感圧熱硬化性接着剤

⑯ 特 願 平2-57815

⑰ 出 願 平2(1990)3月8日

優先権主張 ⑱ 1989年3月9日 ⑲ 米国(US) ⑳ 321571

㉑ 発 明 者 シノブ サトウ アメリカ合衆国ミネソタ州 セント ポール, 3エム センター (番地なし)

㉒ 発 明 者 シューイチ キタノ アメリカ合衆国ミネソタ州 セント ポール, 3エム センター (番地なし)

㉓ 出 願 人 ミネソタ マイニング
アンド マニユファ
クチュアリング カン
パニー
アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム センター (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

感圧熱硬化性接着剤

2. 特許請求の範囲

(1) ㉕ 非ターシャリーアルコールのアクリル酸エステルと適度に極性の共重合性モノマーを含む、

30～80重量%の光重合性モノマーシラップ、

㉖ 光重合性基を含まない、20～60重量%

のエポキシ樹脂またはエポキシ樹脂配合物、

㉗ 0.5～10重量%のエポキシ樹脂用熱活性化硬化剤、

㉘ 0.01～5重量%の光開始剤、と

㉙ 0～5重量%の光架橋剤、

から成ることを特徴とする感圧熱硬化性接着剤。

(2) 該エポキシ樹脂が、フェノリックエポキシ樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂とハロゲン化ビスフェノールエポキシ樹脂より成る群から選ばれた特許請求の範囲第1項記載の感圧熱硬化性接着剤。

(3) 該モノマーシラップが、

㉚ イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレートとヘキシルアクリレートより成る群から選ばれた、50～95部のアルキルアクリレート、

㉛ 相応じて、アクリル酸、N-ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルアクリレートとそれらの混合物より成る群から選ばれた、50～5部のモノエチレン性不飽和極性共重合性モノマー、から成る特許請求の範囲第1項記載の感圧熱硬化性接着剤。

3. 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は、アクリルエステルとエポキシ樹脂の混合物を含む感圧熱硬化性接着剤に関するものである。

関連技術分野の説明

自動車部品の組立、例えば自動車外装に於いて、高性能接着剤を用いて、組立式部品をボディに接合する。同様に、隣接する構造部材を、同様な接

着剤を用いて接合個処にて固定する。有用な接着剤は、接合表面に順応し、初期粘着性があり、電着 (ED) 塗装表面と油付着金属に接着しなければならない。

更に、この材料は構造部材に応用され、塗装硬化オープン内で加熱されるので、耐高温度性と高接着性を証明しなければならない。理想的には、該接着剤は初期に感圧性であり、通常、塗装硬化オープン内で加熱硬化し、部品を構造部材に恒久接着し、または、剛接した構造部材間の難目をシールし、可換性を残す。

構造部材の接着とそれらの難目のシールに用いる高性能接着剤が知られている。その接着剤の1つは米国特許第3312754号(マークス)に開示され、金属容器の難目シール用の液体弾性接着剤について記載している。55~86重量部のポリハイドリック化合物のグリシジルエーテル、14~45重量部のブタジエン・アクリロニトリル・カルボキシターポリマーの混合物であり、カルボキシ基はエポキシ樹脂中のエポキシ基の部位

加によって部分加算される。これは、その後に、ビスフェノールA・エポキシ樹脂接着剤でコーティングされ、接合される。この材料は、環境温度で硬化するのに数ヶ月が必要であると開示されている。

ゴムベースの熱硬化性組成物の同様な実施例が、米国特許第3340224号(シャーマン)により供給される。この組成物は、アクリロニトリル型合成ゴムの細粉、エポキシ樹脂とN,N-ジアリルメラミン架橋剤の混合物である。この製品は、部分硬化され、固体であるが、実質的に非粘着であることが不利である。この材料を接合やシーリングに用いる場合には、この材料を250~320度の範囲の温度に加熱し、基体を効果的に濡らし、接合またはシールし、粘合力のある接合を行う。

米国特許第4199646号(ホリ等)は、熱活性感圧接着剤を開示し、慣用的手段で裏打材にコーティングするか、または低接着性のシリコンコーティングの如きリリースライナーにコーティ

と反応し、“可換性コポリマー”は未反応エポキシ基と反応する。このコポリマーは、ブタジエン・(メタ)アクリル酸、ブタジエン・スチレンのカルボキシル化コポリマー、ブタジエン・アクリロニトリルのカルボキシル化コポリマーから選ばれる。この組成物は、ポンプ輸送可能で、金属表面に高接着力を有し、硬化前で180度の温度に耐え、375度で硬化すると記載されている。

米国特許第4447579号(タガキ等)は、金属表面に高接着力を有する、室温硬化性エポキシ樹脂接着剤を開示している。マークスと同様に、この組成物は、エポキシ樹脂と末端カルボキシル基をもつ合成ゴムから成る。この混合物はポリアミンで架橋される。これらの組成物は共に液体であり、それ故に取扱いが難しく、接合時に構造部材に応用しなければならぬ。

米国特許第3406087号(ポッター)は、合成ゴムから成る伸張ジョイントを開示し、典型的には、合成ゴムはポリイソブチレン、ポリクロロブレン、またはポリイソブレンであり、硫黄添

ングする。後者のテープは、2個の物体の間に接着剤を挟む場合に、用られ、通常、転写接着テープと呼ばれている。この材料は、アルキル部位が1~10個の炭素原子をもつアクリルエステルのコポリマーと、カルボキシル、ヒドロキシルアルキル、グリシジル、メチロール等の官能基をもつ重合性プレポリマー100部とから成る。このアクリルコポリマーは、エポキシ、フェノリック、キシレン及びその他のホットメルトレジンの好適には70~150部と混合される。ホットメルトレジンの量が50部以下の場合、剪断強度は不十分であると記載され、接着剤は加圧静止する必要がある。一方、ホットメルトレジンの量が200部以上の場合、接着剤は接着面を濡らす、剥離強度は低くなる。前記したようにこの材料は“低粘着性”であり、接着するためには60度以上に加熱しなければならない。更に、この材料は裏打材に溶液コートされるので、厚い接着剤フィルムはできない。

米国特許第4503200号(コーレイ)は、

エポキシ樹脂、トリメチロールプロパントリアクリレートの如きアクリレート化ポリオール、好適にはトリメリティック無水物の如きポリカルボキシル硬化剤と、熱重合度を上げるために必須とされる“オニウム”硬化促進剤を用いる。未硬化材料の粘度は低いので、接着剤を基体に適用する場合に、材料が硬化する迄拭きつけるか押えねばならない。

アクリレート感圧接着剤は、この業界でよく知られている。米国特許第Re-24906号(ウルリッチ)では、4~14個の炭素原子をもつアクリル酸のアルキルエステルを主とするアルキルアクリレートコポリマーが記載され、更にアクリル酸の如き少量(3~12%、好適には4~8%)の極性共重合性モノマーを含んでいる。このような接着剤は、可成り一般的であり、適用が容易で、各種の基体に適用して粘着力、剪断特性、剝離特性のバランスのとれたものが得られ、比較的低コストである。これらの接着剤は、塗装表面に裝飾部品の取付などの種々の自動車応用がなされてい

る。

米国特許第4181752号(マーテン等)は、アルキルアクリレートと共重合性モノマーの紫外線光重合によるアクリレートコポリマーの製造方法を開示している。マーテンは、輻射線の強度とスペクトル分布をコントロールし、所望の重合強度と剝離力を達成することを教示している。酸系は反応を妨害するので、光重合は不活性雰囲気中で行うことが好ましい。均衡のとれた接着特性の点では、マーテン法で得られたテープの接着特性は、溶液重合によるものに比べて向上している。

さらに、アクリレート接着剤の紫外線照射を開示する特許もある。米国特許第4364972号(ムーン)は、アクリレート接着剤コポリマーに、極性の共重合性モノマーとしてN-ビニルピロリドンの使用を開示している。自動車塗装への強粘着力が開示されているが、例示されていない。米国特許第4391687号、第4329384号と第4330590号(パスレイ)は、アクリレートコポリマーの光活性架橋剤として、特定の発

色団置換ハロメチル-スートリアジンの使用を開示している。

種々のポリマーが、変性剤としてアクリレート接着剤に添加されている。米国特許第4243500号(グレノン)では、1種以上の単官能不飽和アクリレートモノマー、飽和粘着樹脂ポリマー、非結晶性ゴム物質と、紫外光又は他の透過性輻射線感応開始剤を含む感圧接着剤を開示している。グレノンは1800~4000Åの波長範囲のUV光の使用を記載している。

米国特許第4552604号、第4092443号と第4252593号(グリーン)は、エポキシ樹脂とアクリル酸エステルの混合物を使用することを開示している。第4552604号の場合、2個の表面の接合のために、通常の或はストリップパルな腐材に適用する。樹脂混合物を適用し、化学輻射線を照射し光重合し、連続した接着フィルムを形成させる。接着剤を基体に転写し、続いて熱硬化させる。同じ様に、この接着剤は、未硬化の接着剤の内部強度が弱い故に、外圧又は

拭きつけが必要である。

米国特許第4612209号(フォルゴ)は、油付着金属を含む種々の基体に結合するための接着転写テープについて記述している。2~24%のアクリル酸エステルプレポリマー、好適にはジオールジアクリレートと20~90%のエポキシ樹脂の混合物から構成される。この混合物をリリースライナーにコートし、化学輻射線に照射し光重合して、感圧接着剤を製造し、さらに熱硬化させる。記述の如き組成物は、超高動的剪断強度を示すが、初期粘着力と取扱い性に劣り、エポキシ硬化前に外部接着手段を必要とする。

金属の接合又はシーリングに使用できる感圧構造接着剤に興味をもたれるにも拘わらず、クイック粘着の便利さと所望する超高接合強度を商業的に達成するものは未だ見つかっていない。

便利な、高性能接着剤として使用できる感圧接着剤を提供することが、本発明の目的である。外部接着手段を必要とせず、良好なクイック粘着を提供する感圧接着剤を提供することが、本発明の

もう一つの目的である。

不規則表面に順応し易い接着転写テープの形態で接着組成物を説明することが、本発明のもう一つの目的である。金属表面とED塗膜表面に優れた接着力を示す接着組成物を説明することが、更にもう一つの本発明の目的である。

発明の要旨

本発明は、部品を金属表面に構造接着するとき使用、又はその後の金属継目のシーリングのための、アクリルエステル/エポキシ樹脂感圧熱硬化接着を提供する。本発明の接着剤は、金属、塗膜表面、油付着金属表面に対して、優れた接着力、高剪断強度、高剥離強度と優れた保存特性を提供する。

1つの好適な例として、本発明の接着剤は発泡又は発泡に近い接着剤である。

本発明は、支持ウェブ上に1層以上のこのような感圧熱硬化性接着剤を含む転写テープを提供するものである。

本発明のアクリルエステル/エポキシ樹脂感圧

熱硬化性接着剤は、初期粘着性で、順応性の熱硬化性接着剤であって、

- (a) アルキル基が約4～12個の炭素である、非ターシャリアルアルコールのアクリルエステルと適度の極性モノマーから成る約30～80重量%の光重合性プレポリマー、
- (b) 光重合性基を含まない、約20～60重量%のエポキシ樹脂またはエポキシ樹脂混合物、
- (c) 約0.5～10重量%のエポキシ樹脂用熱活性硬化剤、
- (d) 約0.01～5重量%の光開始剤、と
- (e) 0～約5重量%の光架橋剤

から成る混合物の光重合により得られる。

全ての比率、部、パーセントは特に定めない限りは、ここでは重量である。

ここで用いる用語は、以下の意味である。

1. “熱硬化”の用語は、接着剤が熱の使用によって硬い最終状態に硬化されることを意味する。
2. “硬化”、“硬化した”、“未硬化”などの用語は、エポキシ樹脂の熱硬化状態を指すもの

で、新規組成物のアクリルポリマー部位の光重合又は架橋に関しては用いない。

本発明の詳細な記述

本光重合性プレポリマーは、アクリルエステルと適度の極性モノマーを含む。該アクリルエステルは、アルコール部位に約4～12個の炭素原子をもつ、非ターシャリアルアルコールの単官能アクリルエステルである。このアクリルエステル類には、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、デシルアクリレートとドデシルアクリレートが含まれる。該アルキルアクリレートは、約50～95部、好適には約55～80部のプレポリマー樹脂混合物を含む。

共重合性モノマーは、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピペリジンとアクリロニトリルの如き適度に極性の不飽和モノマーを含む官能化合物のグループから選ばれる。適度に極性のモノマーは、約50～5部、

好適には約45～20部のプレポリマー樹脂混合物を含む。

感圧接着剤として有用なアクリルコポリマーは極めて安定な組成物である。この独特な安定性故に、本発明の新規な感圧熱硬化性接着剤は、エポキシ樹脂の硬化に必要な加熱条件にさらされても、組成物の感圧接着剤部分の劣化はない。他の型の感圧接着剤は、流動したり、接着力が部分的又は全体に失われて、エポキシ樹脂の熱硬化のために必要とする条件、即ち高い温度、になる以前に構造部材の脱離がおきる。

さらに、光重合性アクリルプレポリマーと光重合したポリマーは、エポキシ樹脂と相溶性である。多くのモノマー混合物は、エポキシ樹脂と反応して、非接着性組成物を形成する。未硬化エポキシ樹脂の存在は、多くの重合した接着組成物を、加熱前と云えども、劣化させる。

有用なエポキシ樹脂は、1モル当り2個以上のエポキシ基を含有する化合物群から選択される。エポキシ樹脂は、取扱い上、室温で液状又は半液

状がよく、液状と固状の樹脂の混合物でも、混合物が液状であれば、使用できる。代表的な例は、フェノリックエポキシ樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂、とハロゲン化ビスフェノールエポキシ樹脂を含む。好適なエポキシ樹脂は、ビスフェノールエポキシを含み、最適なエポキシ樹脂はビスフェノールAのジグリシジルエーテルであり、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの反応により製造され、170~210のエポキシ当量を有するものである。

エポキシ樹脂含有量は、120部以下（アクリルエステル含有量が100部のとき、以後Phrと呼び）がよく、好適には25~40Phrがよい。

120Phr以上のエポキシ樹脂を用いたときは、接着剤は最高の剪断強度を示すが、初期取扱いと接着特性は劣る、即ち急速粘着と濡れ性が低い。

加熱下でエポキシ樹脂の硬化を達成するための硬化剤を添加する。硬化剤は、如何なるタイプでもよく、好適には、イミダゾール型、ジシアンジアミド、ポリアミン塩から成る群から選ばれたア

ミン型の硬化剤がよい。これらは、種々の出所から入手でき、オミクロンケミカル社から入手できるオミキュアー（商標）、アジノモトケミカル社から入手できるアジキュアー（商標）がある。

自動車塗装サイクルには、接着剤が使用される多くの箇所があり、その箇所の加熱がエポキシ樹脂の完全硬化に不十分となることがある。この様な場合、プレポリマー混合物に促進剤を添加すると有利であり、樹脂は低温度で完全硬化し、又は短時間加熱で完全硬化する。尿素またはイミドイル誘導体は有用な硬化促進剤であり、特に、アセトケミカル社から入手できる尿素誘導体のモノロン（商標）が好適である。

本発明では、前述の項目1-5を含む樹脂混合物中のプレポリマーまたはモノマーシラップが、最初に光重合して、塗装可能な粘度の熱硬化性接着剤となる。この目的のために用いる光開始剤は、光開始剤又は感光剤型からなる。好適な光開始剤は、チバガイギー社から入手できるイルガキュア651（IRG、商標）で、式2、2-ジメトキ

シー1、2-ジフェニルエタン-1-オンで表わされる。

光架橋剤を光重合性混合物に加えることがあり、要望する最終結果に影響を及ぼす。このような架橋剤の使用は、アクリルエステルコポリマーを強く架橋し、極めて熱安定な熱硬化接着剤を作り出し、高温硬化工程で流出することなく、初期強度（未硬化強度）と取扱い特性を改善できる。金属の層目のシーラントとして用いる場合に、高温硬化工程で接着剤の流動は望ましく、接着剤は2枚以上の金属板またはED塗装板間の隙間に流入し完全にシールする；この場合、架橋剤の使用は省略される。加熱型架橋剤は、不適切であり、接着剤に熱を加えたとき架橋が継続しておき、接着剤の劣化につながる。

好適な架橋剤は、多官能アクリレート、例えば1,6-ヘキサジオールジアクリレートであり、これらは米国特許第4379201号（ハイルマン等）に教示されるので、文献としてここに編入する。他の型の架橋剤も有用であり、例えば、ト

リアジン架橋剤が、米国特許第4330590号（バースレイ）、第4329384号（バースレイ等）に教示されているので、これらを文献として編入する。使用するときは、架橋剤は5Phr以下である。

金属の接合又は離れ合せに最高の結果を得るものは、厚い、気泡状の感圧転写テープが好適である。厚さは、0.1mm以上、好適には0.3mm以上である。所望により、重合前にガラスまたは高分子中空マイクロバブルを、光重合可能なシラップに添加する。微小球は、10~200ミクロンの平均直径をもち、気泡状層の約5~65容積%から成る。本発明の好適なテープの気泡状層の厚みは、約0.3~4.0mm厚である。

好適なガラス小球は、平均直径約50ミクロンである。ガラス小球を用いる場合、気泡状感圧接着剤層は、直径の3倍以上の厚さ、好適には7倍以上である。

有用なガラス小球は、米国特許第3315615号（ヘック等）、第3391646号（ハウエ

ル)に請求される透明微小球、米国特許第4612242号(パースレイ等)、第4618242号(チャンパーライン等)、第4666771号(パースレイ等)に開示された如き着色微小球を含み、これらの全てを文献としてここに編入する。

特に好適な微小球は、米国特許第3615972号(モアハウス等)、第4075138号(ガーナー)、第4287308号(ナカヤマ等)に記載の如き高分子微小球であり、これら全てを文献としてここに編入する。該微小球は、“エクスパンセル”の商品名でケマノードプラスチック社から入手でき、また“マイクロパール”F-80-EDの商品名で松本油脂製薬社から入手できる。膨張状態で、微小球は概ね0.02~0.036g/ccの比重をもつ。中空の微小球は、少なくとも接着剤の薄層で実質的に囲まれている。

本発明で、高分子微小球の使用は、性能を損傷にすることなく、モノマーシラップの量を減少できる。更に、高分子微小気泡を用いると、その結果得られる接着剤は不規則表面に大変よく順応す

ることが判った。感圧転写接着テープ層に混合される有用な他の材料には、フィラー、顔料、繊維、織布、不織布、発泡剤、酸化防止剤、安定剤、防炎剤、連鎖移動剤、粘度調節剤が含まれるが、これに限定されない。

特に有用なフィラー材料は、米国特許第4710536号と第4749590号(クリンゲン等)に記載された疎水性シリカであり、この2特許を文献としてここに編入する。本発明の好適例として、感圧転写接着層は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつ疎水性シリカを概ね2~15 Phr含有する。

他の好適な添加剤は、チバ社から入手できるHX938の如き、カプセル化硬化剤である。本発明のテープにとって、このような硬化剤の使用は、保存能力を向上させる。

この混合物は、紫外線透過性のシリコン樹脂型ライナーにコートされる。この混合物は、不活性雰囲気下で光重合され、しかも、好適には第2の樹脂形ライナーを用いて達成され、透過性フィルムを通して光重合される。モノマーの無溶剤シラップ

をコーティング後、重合する工程は、溶剤コーティングに比較して、接着剤の厚いコーティングを形成でき、且つ溶剤に伴う毒性と火災の問題を回避できる。

本発明の組成物は、好適には光重合性モノマーと光開始剤を混合して調整する。この前混合物を部分的に重合して、約500~5000 cpsの範囲の粘度とし、塗装可能なシラップを得る。代って、このモノマーを発煙性親水性シリカの如きチクソトロピック剤と混合して、塗装可能な厚さを達成し得る。その場での架橋、重合に先立って、架橋剤と他の成分をシラップに添加する。

この組成物を可撓性担持ウェブ、好適には紫外線透過性のシリコン樹脂形ライナー、に塗装し、無酸素の不活性雰囲気、例えば窒素雰囲気中で重合する。

光活性コーティング層を実質的に紫外線透過性であるプラスチックフィルムで覆うことによって、十分な不活性雰囲気が得られ、空気中でこのフィルムを通して照射できる。これは、米国特許第4

181752号(マーテンス等)に記載されている。重合性コーティングを覆う代りに、不活性雰囲気中で光重合を実施するときには、不活性雰囲気中の酸素許容量は、酸化性錯化合物を重合性モノマーに混合することによって、増大する。これは、文献としてここに編入する米国特許第4303485号(レーベンス)に教示され、同時に該特許は空気中で重合可能な厚いコーティングを可能にすることを教示している。

多層テープ構造が望まれるとき、好適な手段は、文献としてここに編入するUS SN特許第84781号(チンマーマン等)に記載される多層コーティングであり、該特許では、共重合性の塗装可能な複数の組成物を調整し、各組成物は1種以上の光重合性モノマーを含み、塗装可能な組成物の1つは、本発明の新規な感圧接着剤である。塗装組成物をコートし、複数の上塗層に、界面を明確にした隣接層、最初又は最後の層としてコートされた本発明の感圧接着ターポリマー層を提供する。光重合性モノマーが、隣接する層間の界面に移行

し、その後上塗膜に同時照射する。これは、界面に拡がる隣接する層に発する光重合性モノマーのコポリマーから成る高分子鎖を提供し、それ故、層剥離しない層を有するテープを形成する。

熱硬化工程の前段に、この様にして得られた感圧性気泡状テープを以下の試験にかけ、種目のシーリング及び構造接合接着剤としての性能を評価する。

試験方法

アルミニウムT-剥離

13.5mm×200mm×0.125mmの陽極酸化アルミニウムの2片の間に発泡テープサンプルを置き、各アルミニウム片の末端に接着剤のない25mmのタブを残した。組立品に6.8kgのロールを用い、各方向に1度ずつロールがけし、その後サンプルを室温で1~2時間コンディショニングした。2つのタブを反対方向に90度の角度で背後に折り曲げ、抗張力試験機の上側と下側のご部に締付けた。あご部を300mm/分の速度で引離し、引離しに必要な平均的な力と接着破壊

0.2gのサンプルと15mlの酢酸エチルを3時間一緒に振とうし、溶解性と溶解性の不足を記録した。良好な溶解性をもつ組成物は、加熱時に溶解し良く流動するが、反対に酢酸エチルに限度のある溶解性又は低溶解性の組成物は、並の流動性又は乏しい流動性を示した。

油付着金属

2枚の75mm×25mm×0.8mmの可換性ステンレス鋼板を防錆油に浸漬した後、24時間吊下げて過剰の油を切った。金属片の一端を25mm×25mmの接着剤サンプルで覆い、その後にもう1枚の金属片の一端で覆い、2枚の金属片を重ねた。1.5kgの荷重で5秒間加圧して金属片に接着剤を固定した。自由端を夫々インストロン(商標)に締付け、未硬化サンプルについては12インチ/分の速度であご部を引離し、硬化サンプルについては0.5インチ/分の速度で引離した。

実施例

以下の実施例は説明の目的のためのものであり、如何なる方法にも限定すると考えるべきではない。

の最高値を記録する。

E-D塗装板の動的剪断強度

25mm×25mmの接着剤サンプルを2枚のE-D塗装鋼板(25mm×75mm×0.8mm)間に接着し、5kgのロールで、ロールがけした。2枚の板をインストロン試験機のご部に接続し、E-D塗装板と同一平面内の180度の角度で、あご部を50mm/分の速度で引離した。接着破壊力を記録した。

泡強度と泡伸度

ダンベルカットした(ASTM D-412に従い)接着剤サンプルをインストロンのご部に接続し、あご部を51mm/分の速度で引離した。泡破壊時の力と%伸びを記録した。このテストは、指示した如く、硬化テープと未硬化テープのサンプルについて実施した。

酢酸エチル溶解試験

接着転写テープの溶解挙動が、種目シーラーに使用する場合の有効な性能のインジケーターになることが、本発明で判った。この試験では、

本発明の視点は、特許請求の範囲に明示されるものである。

用語

化合物

DGEBA:ビスフェノールAのジグリシジルエーテル

イルガキュア:イルガキュア-651

HDDA:1,6-ヘキサジオールジアクリレート

DICY:ジシアングアミド

IOA:イソオクチルアクリレート

NVP:N-ビニルピロリドン

AA:アクリル酸

試験

ELONG:伸び

FS:泡強度

ED-DS:接着塗装動的剪断

実施例

接着転写テープの溶解挙動は、種目シーラーとして使用する場合の有効な特性指標となる事が、

本発明で判明した。

良好な溶解性をもつ組成物は、加熱時よく溶解し、よく流動することが判明したが、反対に酢酸エチルに隘界の、又は貧困な溶解性をもつ組成物は、単に普通の、又は貧困な流動を示すことが判明した。この試験で、0.2gの試料と15ccの酢酸エチルを一緒に2時間シェイクし、溶解性を記録した。以下の実施例で本発明をさらに説明するが、本発明を限定するものではない。

実施例 1

モノマー比率71/29で、100重量部のイソオクチルアクリレート/N-ビニルピロリドン(10A/NVP)を0.04部のイルガキュア-と混合し、一定の窒素バージ下で紫外線(UV)光源を用いて、光重合して2000cps近くの粘性物を得た。10A/NVP プレポリマーを連続混合しながら、さらに0.1部のイルガキュア-、50部のビスフェノールAのグリシジルエーテル(DGEBA)、5部のジシアンジアミド(DICY)硬化剤、2.5部のノムロン

(商標)、アセトケミカル社から入手できるp-クロロフェニル-ジメチルウレア促進剤を添加した。実験用ミキサーを用い2時間ミキシング後、混合物をガス抜きし、シリコン離形コーティング付きの透明ポリエステルライナーに、46~48ミルの厚さにナイフコートし、その後にシリコン離形コーティング付きの第2の透明ライナーでカバーした、コートした混合物をUV光源を用いて光重合した。UVの強度は、テープの上面で1.76mW/cm²、底面で1.65mW/cm²であった。総UVエネルギーは450mW/cm²であった。このようにして得た感圧転写テープのT-剥離、動的剪断、泡強度と伸度を前記した様に測定した。結果を表1-2と1-3に示した。

実施例 2~4と5C~8C

これらの実施例は、実施例1と同様に調整した。アクリレートコポリマー中の10A/NVPの比率を変え、さらに、実施例2ではエアロジル(商標)A-972を含み、実施例3ではHDDAを含む。組成を表1-1に示し、試験結果を表1-

2と1-3に示した。

表1-1

実施例	1	2	3	4	5C	6C	7C	8C
IOA	71	60	60	60	40	20	100	20
NVP	29	40	40	40	60	80		80
イルガキュア-	.14	.14	.14	.14	.14	.14	.08	.08
HDDA			.2					
エポン 828	50	50	50	50	50	50	20	50
DICY	5	5	5	5	5	5	2	5
ノムロン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1	2.5
マツモト		.8						
エアロジル		2.0						

部は部である。

表1-2

実施例	1	2	3	4	5C	6C
伸び	772	1059	772	702	642	146
FS*	119.6	485.1	472.4	686	3459.4	4655
(未硬化)						
伸び	456	246	181	107	52	6
FS*	5762	8364	5023	13034	11887.4	18522
(140°C×20分)						
伸び	395	248	157	101	54	10
FS*	4900	9236	5115	12740	13132	23912
(140°C×40分)						

* キロパスカルの応力度。

** 7Cと8Cは取扱い不能で、試験せず。

表1-3

実施例	1	2	3	4	5C	6C
ED-DS* (未硬化)	411.6	754.6	818	715.4	2038.4	1244.6
ED-DS* (140°C×20分)	2557.8	5841	2915	6831	6066	2685
ED-DS* (140°C×40分)	1940	7095	2793	5860	6625	2911
ED-DS* (at 70°C)	588	1529	1181	2372		
油付着金属 (未硬化)	93.1	51	68			
油付着金属 (硬化)	25676	29008	17836			
(180°C×20分)						

* ED塗装板の動的剪断強度

** 7Cと8Cは取扱い不能で、試験せず。

実施例 9 ~ 16

実施例 9 ~ 16 は、実施例 1 と同様に調製したが、アクリルコポリマー／エポキシの比率は、表 2-1 の様に変えた。実施例 9 ~ 12 にて、ジシアジドを硬化剤として用い、実施例 13 C ~ 16 にて、フマル酸を用いた。試験の結果を表 2-2 に示す。

表2-1

実施例	9	10	11	12	13C	14	15	16
IOA	60	60	60	60	71	71	71	71
NVP	40	40	40	40	29	29	29	29
イルガキュア-	.14	.14	.14	.14	.1	.1	.1	.1
エポン 828	120	80	20	120	170	85	85	42.5
オミキュア-	12	8	2	12				
CG1200	6	4	1	6	2	1	1	0.5
ノムロン					50	25	25	12.5
フマル酸					4.6	3.1	3.1	2.4
エアロジル				10				1.15
マツモト								
S-80-ED						1.48		

実施例 17~19、20Cと21C

これらの実施例は、実施例1と同様に調整したが、IOAに代えて他のアクリレートに、NVPに代えて中程度の極性のモノマーに置換えた。組成を表3-1に示し、試験結果を表3-2に示す。

表2-2

実施例	9	10	11	12	13C	14	15	16
伸び	1100	975	1100	1100	1000	1000	659	
FS*	270	779	352	352	622	1543	1068	
(未硬化)								
伸び	48	386	6	6				
FS*	13083	3871	24451	24451				
(140℃×40分)								
ED-DS**	176	828	363	363	63	35	464	
(未硬化)								
ED-DS*	9114	2646	13965	13965				
(140℃×40分)								
アルミニウムT-銅								
(平均)								
ED-DS**					237	336	315	
(120℃×40分)					1529	1770	951	
ED-DS**					1793	868	1284	
(140℃×20分)								

* キロパスカルの泡強度
** ED塗装板動的剪断強度

表3-1

実施例	17	18	19	20C	21C
ブチルアクリレート	80		65		
IOA				87.5	
イソノニルアクリレート		60			
ヒープチルアクリレート					80
NVP	20	40			20
AA				12.5	
ヒドロキシエチルアクリレート			35		
HDAA					
イルガキュアー	.14	.14	.14	.14	.14
エボン 828	50	50	50	40	40
オミキュアー	5	5	5	3	4
CT1200					
ノムロン	2.5	2.5	2.5	1.5	2

表3-2

実施例	17	18	19	20C	21C
伸び %	772	772	166	***	54
FS*	41	381	365	***	13720
(未硬化)					
伸び %	495	234	13.5	***	****
FS*	1999	8800	14308	***	****
(140℃×20分)					
伸び %	472	265	9.5	***	****
FS*	2470	9104	12936	***	****
(140℃×40分)					
ED-DS**	69	647	274	***	****
(未硬化)					
ED-DS**	4185	6390	4155	***	****
(140℃×20分)					
ED-DS**	4243	7379	3881	***	****
(140℃×40分)					

* KPaの泡強度

** ED塗装板動的剪断強度

*** 非相溶性

**** 泡が硬すぎ、試験不能

実施例 22-30

これらの実施例は、実施例1と同様に調整したが、アクリレートコポリマーの組成とエポキシ含量を一定とし、促進剤量を変えた。組成を表4-1に示し、試験結果を表4-2と4-3に示す。

表4-2

実施例	22	23	24	25	26	27	28	29	30
アルミニウムT-処理*	227.5	260.8	399	308	283.5	371	397	400.8	383
平均									
アルミニウムT-処理*	304.5	430.5	511	472.5	381.5	420	476	432.2	476
最大									
アルミニウムT-処理*	521.5	353	623	661	465	498	605	574	462
平均(140℃×20分)									
アルミニウムT-処理*	626.5	463	700	731.5	591.5	577	639	630	509
最大(140℃×20分)									
アルミニウムT-処理*	255.5	297	416.5	427	311.5	85.9	166.3	126.4	106
平均(180℃×20分)									
アルミニウムT-処理*	368	409	511	479.5	385	118.6	212.8	168.3	175.9
最大(180℃×20分)									
ED-DS**	278	283	405	371.7	265	361	353.8	421.7	321.8
初期									
ED-DS**	1210	1869	1282	2031	1893	1793	1250	1405	1684
(140℃×20分)									
ED-DS**	1567	1744	2017	2684	2191	1629	1929	1746	1777
(180℃×20分)									

* N/DNで測定

** キロバスケルで測定

表4-3

実施例	22	23	24	25	26	27	28	29	30
初期	1384	1485	1394	1324	1084	1868	2007	1998	1760
%伸び*	1171	1178	1157	1153	1149	1170	1170	1170	1170
初期	6076	13454	7218	9551	6417	7792	4348	6213	8356
(140℃×20分)									
%伸び*	498	512	872	684	533	301	603	400	326
(140℃×20分)									
初期	8466	11906	9711	9651	10076	8523	6878	7499	8698
(180℃×20分)									
%伸び*	394	395	490	439	408	274	267	229	270
(180℃×20分)									
初期	1522	1771	1937	4112	1633				
(40℃×1ヶ月)									
%伸び*	1171	1170	1160	953	1065				
(40℃×1ヶ月)									
初期	1134	1225	2098	2037	1377				
(180℃×1ヶ月)									
%伸び*	1153	1182	1176	1179	1174				
(180℃×1ヶ月)									

* キロバスケルで測定

表4-1

実施例	22	23	24	25	26	27	28	29	30
LOA	71	71	71	71	71	71	71	71	71
NVP	29	29	29	29	29	29	29	29	29
イルガキュア-	.14	.14	.14	.14	.14	.14	.14	.14	.14
エポシ 828	40	40	40	40	40	40	40	40	40
オミキュア-	4	4	4	4	4	4	4	4	4
CG1200									
ノムロン	2	2			2				
アジキュア-			2		2				
WT-24								2	
アジキュア-				2					
PH-23									2
オミキュア-				2					
#52									
発泡ガラス						8	8	8	8
C15/250									
デグサ						4	4	4	4
発熱シリカ									

実施例 3.1 ~ 4.0

これらの実施例は、実施例 1 と同様に調整し、組成物の機能として溶融挙動と溶解性を測定した。組成と試験結果を表 5-1 に示す。

表 5-1

実施例	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
10A	71	71	80	71	80					
2-エチルヘキシル アクリレート										71
ブチルアクリレート						60	71	80	80	29
イソノニル アクリレート										60
NVP	29	29	20	29	20	40	29	20	20	6
エボキシ	60	60	60	60	60	60	60	60	60	3
DICY	6	6	6	6	6	6	6	6	6	1.04
ノムロン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	poor
イルガキュア7-	1.04	0.14	1.04	1.04	1.04	0.14	1.04	0.14	0.14	good
溶融	poor	poor	good	poor	good	poor	fair	fair	good	可溶
140℃硬化時 溶解性	不溶	不溶	可溶	不溶	可溶	不溶	可溶	可溶	可溶	不溶

手続補正書（自発）

明細書第 4 4 頁を別紙のものと替える。

平成 2 年 6 月 6 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 57815 号

2. 発明の名称

感圧熱硬化性接着剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ミネソタ マイニング アンド

マニュファクチャリング カンパニー

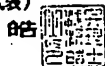
4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新 大 手 町 ビ ル ティ ン グ 3 3 1

電 話 (2 1 1) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名 (6669) 浅 村



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容 別紙のとおり



表5-1

実施例	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
IOA	71	71	80							
2-エチルヘキシル アクリレート				71	80					
ブチルアクリレート						60	71	80	80	
イソノニル アクリレート										71
NVP	29	29	20	29	20	40	29	20	20	29
エポキシ	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
DICY	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ノムロン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
イルガキュアー	1.04	0.14	1.04	1.04	1.04	0.14	1.04	0.14	1.04	1.04
溶融	不可	不可	良	不可	良	不可	可	可	良	不可
140℃硬化時 溶解性	不溶	不溶	可溶	不溶	可溶	不溶	可溶	可溶	可溶	不溶

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.